



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OG REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F10001153045

(10) FI 115904 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.08.2005

(51) Kv.Ik.7 - Int.kl.7

C02F 1/465

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20025064

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

18.12.2002

(24) Alkupaivä - Löpdag

18.12.2002

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

26.07.2003

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

25.01.2002 FI 20020139 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •BCDE Group Waste Management Ltd Oy, Konalantie 6-8 A, 00370 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Kekäjä - Uppfinnare

1 •Suominen,Hannu, Konalantie 6-8 A, 00370 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Leltzinger Oy

High Tech Center, Tammisaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laite epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla
Förfarande och anordning för avlägsning av föroreningar från avfallsvatten med elektroflotation

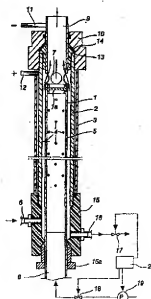
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 659692 A, JP 7051677 A, JP 4238284 A, JP 11267683 A, US 3964991 A, US 3944478 A, WO 01/17911 A, WO 01/18032 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinön kohteena on menetelmä ja laite epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla. Puhdistettava jätevesi johdetaan elektrolyysikennon läpi. Elektrolyysi suoritetaan kahden elektronegatiivis-suudeltaan eroavan elektrodin (1, 2) välissä siten, että enemmän elektronegatiivisella elektrodilla (1), joka on puhdistusprosessissa kulumaton, tuotetaan vedestä vetäkaasua ja hydroksyyli-ioneja. Vähemmän elektronegatiivisella elektrodilla (2), joka on puhdistusprosessissa aktiivinen, kuluva elektrodi, tuotetaan puhdistettavaan liuokseen metallioneja. Tämän perusreaktion lisäksi kennossa aiheutetaan tarkasti ohjattua sähkökentässä haluttu hapetuspekkisyysreaktio yhden tai useamman määrätyn epäpuhtauden poistamiseksi puhdistusjätevedestä.

Uppfinningen avser ett förfarande och en anordning för avlägsning av föroreningar från avfallsvatten genom elektroflotation. Avfallsvattnet, som skall renas, leds genom en elektrolyscell. Elektrolysen utförs mellan två elektroder (1, 2), vilkas elektronegativitet avviker från varandra, så, att vid den mera elektronegativa elektroderna (1), som i reningssprocessen inte förbrukas, alstras av vattnet vätegas och hydroxyljoner. Vid den mindre elektronegativa elektroderna (2), som vid reningssprocessen är den aktiva elektroderna, som förbrukas, alstras metalljoner i lösningen, som skall renas. Utöver denna grundreaktion försakas i cellen i ett noga reglerat elektrisk fält en önskad oxideringsreaktionsreaktion för att ur vattnet avlägsna eller flera bestämda föroreningar.



Menetelmä ja laite epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla

- 5 Keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla. Tässä menetelmässä puhdistettava jätevesi johdetaan epäsymmetrisen elektrolyysikennon läpi, jolloin aikaansaadaan kennoreaktio, jossa syntyy sekä metallihydroksidia että vetykaasua. Jos aktiivielektrodi on rautaa tai alumiinia,
- 10 syntyy kennoreaktiossa vastaavasti rauta- tai alumiinihydroksidia.

Keksinnön kohteena on myös patenttivaatimuksen 6 johdannon mukainen laite epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla.

- 15 Termi elektroflotaatio perustuu siihen, että elektrolyysikennoissa syntyvä kaasu nostaa myös kenoissa syntyvän metallihydroksidin (tyypillisesti rauta- tai alumiinihydroksidi) ja sen suodattamat epäpuhtaudet vedestä puhtaan veden pinnalle, josta flokki voidaan poistaa mekaanisesti. Tämä flokin ja veden erottuminen käynnistyy jo elektrolyysikennossa ja voidaan suorittaa lop-
- 20 puun flokin erotustornissa, jollaisia on kuvattu hakijan patenttijulkaisuissa US-5,888,359 ja US-6,086,732.

Jätevesien käsittelyssä ongelmana on ollut, että haitallisten epäpuhtauksien kuten typen ja myrkyllisten yhdisteiden kuten kloorifenolien ja polyaromaattisten hiilivetyjen riittävään poistamiseen ei ole ollut keinoja.

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite, joilla epäpuhtaudet voidaan poistaa jätevesistä tähänastista tehokkaammin ja taloudellisesti.

- 30 Tämä tarkoitus saavutetaan keksinnöllä oheisessa patenttivaatimuksessa 1 esitetyllä menetelmällä ja patenttivaatimuksessa 6 esitetyllä laitteella. Epäit-

senäisissä patenttivaatimuksissa on esitetty menetelmän ja laitteen edullisia suoritusmuotoja tai sovelluksia.

- 5 Esim. tyyppi voidaan poistaa vähäsuolaisista jätevesistä tässä esitetyn kaltaisella elektroflotaatiolla aina yli 80 %:sti, tyypillisesti yli 95 %:sti ja lähes suolattomista jätevesistä jopa yli 99 %:sti ilman kemiallisia lisäaineita.

Toisaalta kaatopaikkojen suotovesistä voidaan poistaa myrkylliset orgaaniset yhdisteet ja samalla vähentää niiden suolapitoisuutta.

10

Seuraavassa keksintöä selostetaan suoritus esimerkin avulla viittaamalla oikeisiin piirustuksiin, joissa

15

Kuvio 1 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä ja laitteessa käytettävän elektrolyysikennon yhtä edullista suoritus esimerkkiä; ja

Kuvio 2 esittää kaaviollisesti koko puhdistuslaitteistoa erään koejärjestelyn mukaisena.

20

Keksinnön mukaisen elektrolyysikennon (kuvio 1) elektrodit muodostuvat putkista. Sisäelektrodi putki 1 on ruostumatonta terästä ja se on varustettu rei'illä 4 pesusuihkujen suuntaamiseksi puhdasta metallia olevan ulkoelektrodi putken 2 sisäpinnalle. Ulkoelektrodi putken metallina on tyypillisesti rauta tai alumiini. Sylinterimäiset elektrodi putket 1 ja 2 sijaitsevat koaksiaalisesti ja

25

rajoittavat väliinsä sylinterimäisen elektrolyysitilan 5, johon jätevesi johdetaan putkesta 6. Virtalähteen negatiivinen napa on liitetty sisäelektrodi putkeen 1 liittimellä 11 ja positiivinen napa rauta- tai alumiiniektrodi putkeen 2 liittimellä 12. Sisäelektrodi 1 on terästä tai muuta metallia, joka on enemmän elektronegatiivinen kuin rauta tai alumiini. Tällöin sisäputki 1 on kulumaton

30

(siitä irtoaa vain elektroneja) ja rautaa oleva ulkoputki 2 kuluu, koska siitä irtoaa rautaioneja. Tästä syystä ulkoputki 2 on tehty helposti vaihdettavaksi myöhemmin selostettavalla tavalla.

Sisäelektrodiputki 1 on jaettu väliseinällä 1a kahteen erilliseen putkitilaan 8 ja 9. Putkitila 8 ulottuu olennaisesti elektrolyysitilan 5 pituudelle ja on varustettu pesusuihkurei'illä 4. Putkitila 9 liittyy suurehkojen reikien 7 välityksellä elektrolyysitilan 5 loppupäähän, jolloin vesi ja muodostunut flokki pääsee virtaamaan elektrolyysitilasta 5 putkiosaan 9. Putkiosien 8 ja 9 päihin liittyy eristävää ainetta, kuten muovia, olevat tulo- ja lähtöputket. Putkiosaan 8 johdetaan pesuvesi paineella, joka on riittävä aikaansaamaan voimakkuudeltaan sopivat pesusuihkut rei'istä 4. Elektrodiin pinta voidaan puhdistaa myös johtamalla vaihtovirtapulssi elektrodeihin.

10

Rauta- tai alumiiniputki 2 päättyy ennen jäteveden sisääntulokohtaa 6 ja sisäputki 1 jatkuu sisääntulokohdan 6 ohi venttiiliin 18 kautta pesuvesipumpulle. Venttiiliin 18 avautuminen ja pesuvesipumpun 19 käynnistyminen on ohjattu ohjauslaitteella 20 tapahtumaan jaksottain. Kunkin pesujakson aikana elektrolyysitilan 5 alapäähän liittyvän poistoputken 16 venttiili 17 on järjestetty avattavaksi sakan ja pesuveden poistamiseksi elektrolyysitilasta 5.

15

Ulkoelektrodia 2 ympäröi lisäksi eristävää ainetta, kuten muovia, oleva vaipaputki 3.

20

Elektrolyysikennon on pidetty koossa päätytulppien 10 ja 15 avulla. Esitetystä tapauksessa putken 2 päissä on ulkokierteet, joihin päätytulppien 10 ja 15 kierteet tarttuvat. Päätytulppaa 10 kiristettäessä kartiopinnat 14 puristavat tiivistein 13 vasten sisäputken 1 ulkopintaa. Samalla tiiviste 13 puristuu myös vasten ulkoputken 2 pääty pintaa. Elektrolyysitilan 5 alapää on tiivistetty tiivisteellä, joka puristetaan holkin 15 sisäolaketta vasten propulla 15a. Päätytulpat 10 ja 15 pitävät putket 1 ja 2 samankeskeisesti toisiinsa nähden. Elektrodiputkien päiden kiinnitysrakenne voi olla tietenkin myös esitetystä poikkeava.

25

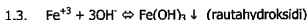
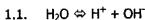
30

Putkien 1 ja 2 halkaisijat ja pituudet voivat vaihdella käyttösovellutuksesta riippuen. Käsittelylaitoksen koon kasvaessa ja läpivirtausmäärien lisääntyessä kennoja kytketään riittävä määrä rinnan.

- 5 Käyttämällä sisäkkäisiä elektrodiputkia 1 ja 2, sekä sisäputkessa 1 olevia huuhtelusuihkureikiä 4, voidaan yksinkertaisella tavalla huolehtia elektrodipinnan puhtaana pysymisestä. Auki kierrettävien päätytulppien 10 ja 15 ansiosta kuluva rauta- tai alumiinielektrodiputki 2 on helposti vaihdettavissa.
- 10 Seuraavassa esitetään perusteet, joihin keksinnön mukainen menetelmä -typen poistamiseksi elektroflotaatiolla perustuu. Aktiivinen elektrodi 2 on rautaa.

1. KENNOREAKTIOT

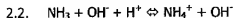
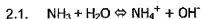
15



- 20 Elektrolyysissä syntyy lievästi emäksinen liuos, koska H^+ -ionit poistuvat vetykaasuna liuoksesta nopeammin kuin OH^- -ionit.

2. TYPEN POISTO

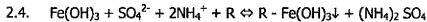
- 25 **A. AMMONIUM (NH_4^+) TYPPI:**



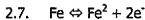
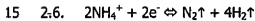
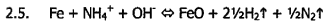
30

Elektrolyysissä H^+ -ioni sitoutuu ammoniakkimolekyylin ja muodostaa ammonium (NH_4^+)-ionin. Se ei haihdu, vaan liukenee veteen. Kun vesiliuokses-

sa on esim. SO_4^{2-} -ioni, poistetaan elektrolyysissä NH_4^+ -ioni ja typpipitoiset orgaaniset aineet, jotka kersaostuvat rautahydroksidin kanssa. Saostuma nousee H_2 -kaasun mukana flokkina puhtaan veden pinnalle. Ennen jäteveden johtamista elektrolyysikennoon siihen on voitu lisätä tavanomaiseen tapaan esim. tietty määrä hapanta ferrosulfaattia.



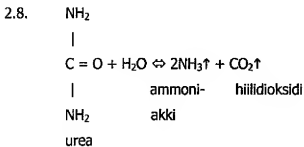
Elektrolyysissä jätevedessä oleva NH_4^+ -typpi ja orgaaniset typpipitoiset yhdisteet (R) kersaostuvat rautahydroksidisakkaan $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ tai NH_4^+ -typpi voi myös pelkistyä samalla kun rauta hapettuu rautaoksidiksi.



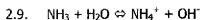
20 Kennossa samanaikaisesti muodostunut H_2 -kaasu (vety-kaasu) nostaa saostuman flokkina puhtaan veden pinnalle flokinerotustornissa. Tällöin typpi poistetaan kiinteässä muodossa. (Flokinerotustornin toimintaa on selostettu patenttijulkaisuissa US-5,888,359 ja US-6,086,732).

NH_4^+ -typpi muodostuu viemärijätevesiin pääasiassa ureasta seuraavasti:

25



30



B. NITRAATTI (NO_3^-) TYYPPI:

5

Mikrobit hapettavat ammoniakkin nitraatiksi (nitrifikaatio) tai aminotyypeksi, joka sitoutuu pääasiassa mikrobisolujen sisään entsyymien (ents.) välittä-mässä biokemiallisessa reaktiossa.

10

(ents.)

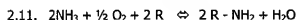


nitraattityppi

Tämä on summareaktio. Solujen sisäinen reaktio on entsyymien katalysoima ja paljon monimutkaisempi.

15

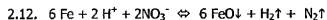
(ents.)



aminotyyppi (R=proteiini)

20

Elektrolyysissä kennoissa rauta hapettuu (aina) ja typpi (NO_3^-) pelkistyy seuraavasti:



25



=> TYYPPI POISTUU JÄTEVEDESTÄ TYYPPIKAASUNA (N_2) (denitrifikaatio)

30

Mikrobisolut saavat myös aikaan denitrifikaation anaerobisissa olosuhteissa (ilman happea), joissa NO_3^- -ioni toimii hapettimena O_2 -molekyylin sijasta.

- Elektrolyysillä kenoissa aikaansaatu denitrifikaatio on lähes kvantitatiivinen ja todella nopea verrattuna mikrobin avulla tapahtuvaan hitaaseen ja kal-
liimpaan typen poistoon.
 - Biologisella denitrifikaatiolla typenpoistomenetelmänä saavutetaan noin
5 63 %:n typpireduktio suhteellisen kalliilla tekniikalla.
 - Elektrolyysillä on saavutettu aina yli 80 %:n typpireduktio ja parhaimmil-
laan esim. lehmän lannan puhdistuksessa yli 99 %:n typpireduktio niin, että
puhdistetun veden typpipitoisuus on alle 2 mg/l.
- 10 Raudan hapettuminen ferri- tai ferroioniksi ja typen pelkistyminen tapahtuu
kenossa tietyssä resonanssienergiakohdassa. Ts. kennoon tuotu sähköener-
gia on mitoitettava sen mukaan, mikä on kennon mitoitus ja läpivirtausmäärä
eli jäteveden viipymä kennotilassa. Oikean resonanssienergiakohdan etsimi-
nen on suoritettava kokeellisesti ja sen jälkeen automatiikka säätää kennovir-
15 taa suhteessa jäteveden läpivirtausmäärään. Jäteveden läpivirtausta ei tarvit-
se katkaista pesun suoritustajaksi, koska pesu tehdään olennaisesti suurem-
malla paineella ja pienemmällä nestemäärällä kuin läpi virtaavan jäteveden
paine ja nestemäärä.

20 3. KAATOPAIKAN SUOTOVEDEN PUHDISTUS

Kuvion 2 mukaisella laitteella suoritettiin koesarja, jolla selvitettiin laitteiston
soveltumista kaatopaikan suotoveden puhdistamiseen.

- 25 Seuraavassa selostetaan aluksi koelaitetta, sitten kokeen suoritustapaa ja
lopuksi koetuloksia.

3.1 Koelaitte

- 30 Laite on kaksivaiheinen siten, että kaksi alumiinielektrodilla (tai kah-
della rautaelektrodilla tai yhdellä rauta- ja yhdellä alumiinielektrodilla)
varustettua elektrolyysikennoa 28 on peräkkäin kaskadikyt kennässä.
Yksi koe suoritettiin yksivaiheisena ja toinen koe kaksivaiheisena. Säi-
liöstä 21 suotovesi pumpataan pumpulla 27 elektrolyysikennon 28 lä-

- pi. Säiliöstä 22 syötetään polymeeriliuosta pumpulla 29 kennosta 28 poistuvaan massavirtaan, joka johdetaan flokin ja puhdistetun veden erotustorniin 30, jonka yläpäässä on poistuvien kaasujen (HCl , Cl_2) mittaus 31. Tornin 30 alapäästä puhdistettu vesi johdetaan säiliöön 23 ja tornin 30 yläpäästä flokki johdetaan säiliöön 24. Toisessa vaiheessa puhdistettu vesi johdetaan säiliöstä 23 pumpulla 27 toisen elektrolyysikennon 28 läpi toiseen flokin ja puhdistetun veden erotustorniin 30. Myös toisessa vaiheessa kennon 28 ja tornin 30 väliseen massavirtaan syötetään pumpulla 29 polymeeriliuosta säiliöstä 25. Kaksi kertaa puhdistettu vesi johdetaan tornin 30 alapäästä säiliöön 26 ja myös toisen tornin 30 yläpäästä flokki johdetaan säiliöön 24.

- 3.2 Kokeen suoritustapa (koeajot)
Suoritettiin 10 eri koeajoa, joista osa yksivaiheisena sekä Fe- että Al-kennoilla. Osassa kaksivaiheisia koeajoja käytettiin kahta eri kennotyyppiä, nimittäin Fe-kennoa (aktiivielektrodi rautaa) ja Al-kennoa (aktiivielektrodi alumiinia).

Seuraavassa selostetaan kahta mielenkiintoista ja edustavaa koeajoa.

20

1. Koeajo

- Kokeessa suoritettiin kaksivaiheinen puhdistus. Ensimmäisessä vaiheessa käytettiin Al-kennoa ja toisessa vaiheessa Fe-kennoa. Ensimmäisessä vaiheessa Al-kennon läpi syötettiin n. 120 l/h laimentamatonta suotovettä. Säiliöstä 22 pumpulla 29 syötettiin polymeeriliuosta 10 - 12 l/h. Kennoon syötettiin tehoa virta-alueella 10 - 50 A ja jännitealueella 3 - 7 V. Suoritettiin pyyhkäisymittaus koko tehoalueen läpi, jolloin havaittiin, että liuoksen kirkastuminen ja värin poisto oli suoraan verrannollinen sähkötehoon. Yli 1 kWh/m³ teholla flokin muodostus ei enää parantunut. Kaasuanalyysi tehtiin sähkötehoilla, joka vastaa noin 1,0 kWh/m³ laimentamatonta suotovettä. Kloorikaasun muodostusta ei havaittu. Toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen puhdasvesifraktio ajettiin Fe-kennon läpi syöttömäärällä 60 - 120 l/h. Polymeeri-

liuosta syötettiin 10 l/h. Virralla 10 - 30 A ja jännitteellä 3 - 7 V suoritettiin pyyhkäisymittaus koko tehoalueen läpi.

2. Koeajo

5

Laimentamaton suotovesi ajettiin kaksi kertaa Al kennon läpi. Syöttömäärä 60 - 150 l/h jätevettä ja polymeeriliuosta 10 - 15 l/h. Kennon tehonsyöttö keskimäärin 30 A, 3 V. Suoritettiin myös nopea pyyhkäisymittaus maksimitheoon 52 A, 7 V. Kaasun muodostus oli voimakasta ja flokki nousi erittäin nopeasti flokin erotusputkessa 30, jossa flokin rajapinta pysyi helposti paikallaan (voitiin tarkkailla kirkkaan putken läpi). Tornista 30 tuleva vesi kirkastui jo asetuksilla 30 A/3 V/120 l/h, eli teholla 0,75 kWh/m³. Tehon lisäys yli 1 kWh/m³ ei enää parantanut tulosta. Kloorikaasun muodostusta ei havaittu.

10

15 3.3. Analyysitulokset koeajoista

Puhtaanveden fraktioista ja flokkifraktioista otetut näytteet analysoitiin eri laboratorioissa standardien mukaisin menetelmin. Näytteistä analysoitiin yli 80 kemiallista parametria, joissa seuraavassa puututaan vain tärkeimpiin yhteenvedonomaaisesti.

20

Puhdistettava suotovesi oli ulkonäöltään keltaisen ruskea ja lievästi samea. Hajusta päätellen se sisälsi ammonium- ja rikkiyhdisteitä. Molemmissa kokeissa voitiin osoittaa, että suotovesi kirkastuu ja muuttuu lähes värittömäksi ja hajuttomaksi. Ensimmäisen kokeen ensimmäisessä vaiheessa tuotettiin tietoisesti vain osittain puhdistettua vettä optimoimalla prosessi vain flokin muodostumisen suhteen kohdalleen käyttäen mahdollisimman vähän sähkötehoa. Toisen kokeen ensimmäisessä vaiheessa jäljiteltiin ensimmäisen kokeen ensimmäistä vaihetta. Toisen kokeen toisessa vaiheessa pyrittiin asettamaan tasapaino mahdollisimman puhtaan lopputuloksen aikaansaamiseksi.

25

30

Sähkön johtavuudessa tapahtui molemmissa kokeissa oleellinen pudotus. Toisessa kokeessa konduktanssin reduktio on noin 30 %. Flokkissa konduktanssi on oleellisesti suurempi kuin puhdistetussa vedessä, eli flokkiin on konsentroitunut johtavuutta lisääviä yhdisteitä. pH pysyi suunnilleen muuttumattomana.

Typpireduktio jäi alemmalle tasolle kuin muita vähäsuolaisempia jätevesiä puhdistettaessa. Kokeissa havaittiin, että typpi poistui olennaisesti samassa suhteessa kuin suolapitoisuus laski.

Fosfori poistui puhdistuksessa lähes täysin, jopa korkeilla pitoisuuksilla.

Kloorin tai kloorivedyn muodostumista ei havaittu koeolosuhteissa, vaikka puhdistettava suotovesi olikin suolaliuos. Toisaalta kloridin reduktio noin 29 % ja sen ilmeinen rikastuminen flokkiin viittaa siihen, että jokin yhdiste saattaa sitoa kloridi-ionin kiinteään flokkiin. Johtopäätös on, että kloridin on täytynyt sitoutua flokkiin esim. substitutioreaktioiden kautta orgaanisiin molekyyleihin tai suolana flokin muodostavaan erittäin tiheään ferrihydroksidisakkaan, joka toimii molekyyliisiivilänä.

Suolapitoisuus ja ammoniumtypen poisto

Kloridi- ja natriumionien pitoisuuksista laskemalla suotoveden suolapitoisuudeksi saatiin noin 3,6 % . Yksivaiheisella puhdistuksella suolapitoisuus putosi noin 2,9 %:iin, eli reduktio oli noin 19 % (1 kWh/m³ teholla).

Kaksivaiheisella puhdistuksella suolapitoisuus putosi noin 2,4 %:iin, eli reduktio oli noin 33 % (1,75 - 2 kWh/m³ teholla).

Näistä tuloksista voitiin virherajojen puitteissa päätellä, että suolan poisto on lähes lineaarinen käytettyyn tehoon nähden.

- 5 Fe kennolla saatiin suolasta pois 47 %, eli suolapitoisuus laski tasolle 1,92 % teholla 3 kWh/m³.

Tuloksista voitiin päätellä, että tarvittaisiin noin 3 kWh/m³, että suolasta poistuisi noin 50 % (suolapitoisuuteen 1,8 %) ja noin 6 kWh/m³ teholla saataisiin suola kokonaan poistettua suotovedestä.

10

Tämän perusteella menetelmä ja laite soveltuu yleensä suolapitoisen jäteveden kuten likaantuneen meriveden puhdistukseen.

- 15 Tässä yhteydessä on huomattava, että ammoniumtypen poistuminen puhdistetusta vedestä on verrannollinen suotoveden tai samankaltaisen jäteveden suolapitoisuuden muutokseen kuvatuissa koeolosuhteissa.

- 20 Ammoniumtypen ja suolan reduktiot näyttävät korreloivan täydellisesti. kokeellisesti on myös osoitettu, että ammoniumtyyppi saadaan poistettua jätevedestä 99 %:sti (arvoon 10 mg/l arvosta 1100 mg/l), kun jäteveden suolapitoisuus on alle 0,8 %.

- 25 Raskasmetallit saatiin pois suotovedestä flokkiin niin tehokkaasti, ettei niitä voitu puhdistetussa vedessä todeta.

Fenolit ja kloorifenolit

- 30 Fenolien reduktio oli yli 90 %. Fenoleista noin 80 % oli hajonnut elektrofloataatiossa ja pieni määrä oli rikastunut flokkiin suhteessa puhdistettuun veteen.

- Kloorifenolit saatiin 100 %:sti pois puhdistetusta vedestä. Kloorifenoleista on hajonnut puhdistusprosessissa noin 90 %. Flokista niiltä löytyi vain 10 % alkuperäisestä määrästä suotovedessä. Kaikkein mielenkiintoisin havainto on pentakloorifenoli, joka oli hävinnyt puhdistusprosessissa kokonaan. Havainto
- 5 oli yhdenmukainen aikaisempien koetulosten kanssa. Todennäköinen syy on bentseenirenkaan katkeaminen.

Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)

- 10 Puhdistetusta vedestä PAH yhdisteitä ei löytynyt ollenkaan. Reduktio on 100 %. Kaikista PAH yhdisteistä oli hajonnut yli 94 % puhdistusprosessin aikana.

Yhteenveto koetuloksista

- 15 Koetulosten perusteella suotovesi on edullisinta puhdistaa laitteistolla, jossa on Al kenno ja Fe kenno kaskadi. Puhdistaminen onnistuu myös pelkällä Fe kennolla, jos suotovesi ei sisällä suuria määriä sulfideja. Pelkällä Al kennolla puhdistaminen onnistuu, mutta puhdistuskustannus on huomattavasti suurempi kuin Fe kennolla.
- 20 Suotoveden koostumuksen vaihteluista johtuen on suositeltavaa kytkeä kennon niin, että puhdistus voi tapahtua joko vain yhdyntyyppisellä kennolla tai kahden kennotyypin yhdistelmällä.
- 25 Mittausten mukaan pienin käytännöllinen sähköteho on noin 3 kWh/m³ suotovettä ja maksimisähköteho puhtaimman tuloksen aikaansaamiseksi on enintään 6 kWh/m³ suotovettä.
- 30 Kulumattomaksi elektrodiksi on edullista valita teräs, jolloin sen seosmetallien määrällä voidaan vaikuttaa siihen, miten paljon elektronegatiivisuus lisääntyy suhteessa rautaan. Alumiinilla on pienempi elektronegatiivisuus kuin raudalla.

Elektronegatiivisuuseroon voidaan siis vaikuttaa aktiivielektrodiin metallien valinnalla. Riittää, että elektrodit on pinnoitettu metalleilla, joiden elektronegatiivisuusero on tarkoituksenmukainen puhdistettavalle aineelle niin, että aikaansaadaan sen poistaminen hapetuspelkistysreaktioon perustuen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla, jossa menetelmässä puhdistettava jätevesi johdetaan metallielektrodeilla (1, 2) varustetun elektrolyysikennon (28) läpi, ja elektrolyysi suoritetaan kahden elektronegatiivisuudeltaan eroavan elektrodin (1, 2) välissä siten, että enemmän elektronegatiivisella elektrodilla (1), joka on puhdistusprosessissa kulumaton, tuotetaan vedestä vetykaasua ja hydroksyyli-ioneja, ja vähemmän elektronegatiivisella elektrodilla (2), joka on puhdistusprosessissa aktiivinen, kuluu elektrodi, tuotetaan puhdistettavaan liuokseen metalli-ioneja, **tunnettu** siitä, että menetelmään kuuluu lisäksi seuraavat vaiheet:
- pidetään kennovirtaa automaattisäädöllä kennon resonanssikohtassa ja siten aiheutetaan kennoon tarkasti ohjattu sähkökenttä,
 - kennossa aiheutetaan tarkasti ohjatussa sähkökentässä haluttu hapetus-pelkistysreaktio yhden tai useamman epäpuhtauden poistamiseksi puhdistettavasta vedestä,
 - johdetaan massavirta kennosta jatkuvana suljettuna virtauksena erilliseen flokin ja puhdistetun veden erotustorniin (30),
 - käytetään elektrodeina sisäkkäisiä putkia, joista sisempi elektrodiputki on mainittu enemmän elektronegatiivinen elektrodi (1), jossa on reikiä (4), ja
 - johdetaan huuhteluvettä jaksottain sisemmän elektrodiputken kautta paineella reikistä (4) purkautuvina pesusuihkuina elektrodiputkien välisen reaktiotilan läpi vasten ulkoelektrodiputken sisäpintaa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
- a) elektrolyysissä, jossa käytetään kuluvana elektrodina rautaelektrodia, rauta hapetetaan ja NH_4^+ -typpi ja/tai nitraattityppi (NO_3) pelkistetään seuraavasti
- $$\text{Fe} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{FeO} \downarrow + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\uparrow + \frac{1}{2}\text{N}_2\uparrow$$
- ja/tai



jolloin aikaansaadaan denitrifikaatio, kun typpi poistuu jätevedestä typpikaasuna; ja

- 5 b) elektrolyysissä muodostuvan saostuman annetaan nousta vetykaasun mukana flokkina puhtaan veden pinnalle flokinerotustornissa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän käyttö kaatopaikan suotoveden tai muun suolapitoisen jäteveden kuten likaantuneen meriveden puhdistamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttösovellusmenetelmä, **tunnettu** siitä, että puhdistettava suotovesi tai muu suolapitoinen jätevesi johdetaan ensimmäisessä vaiheessa ensimmäisen elektrolyysikennon läpi ja toisessa vaiheessa johdetaan ensimmäisessä vaiheessa osittain puhdistettu vesi toisen elektrolyysikennon läpi.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vähemmän elektronegatiivinen elektrodi on rautaa tai alumiinia.

20

6. Laite epäpuhtauksien poistamiseksi jätevedestä elektroflotaatiolla, johon laitteeseen kuuluu elektrolyysikennosto, jonka kussakin kennossa on yksi tai useampi metallielektrodi (2), joka on kytketty virtalähteen positiiviseen napaan ja yksi tai useampi metallielektrodi (1), joka on kytketty virtalähteen negatiiviseen napaan, ja elektrolyysitila (5) elektrodien välissä, virtalähteen negatiiviseen napaan kytketyn elektrodin (1) ollessa ainakin pintakerrokseltaan enemmän elektronegatiivista ainetta kuin positiiviseen napaan kytketty elektrodi (2), jolloin elektronegatiivisempi elektrodi (1) on puhdistusprosessissa kulumaton ja ainoastaan luovuttaa saamansa elektronit puhdistettavaan liuokseen, ja vähemmän elektronegatiivinen elektrodi on puhdistusprosessissa aktiivinen kuluva elektrodi, joka luovuttaa puhdistettavaan liuokseen metalli-ioneja, elektrodien (1, 2) elektronegatiivisuuseron ollessa sellainen, että

10

- 15

20

25

30

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että venttiiliin (18) avautuminen ja pesuvesipumpun (19) käynnistyminen on ohjattu tapahtumaan jaksottain, samalla kun elektrolyysitilan (5) alapäähän liittyvän poistoputken (16) venttiili (17) on järjestetty avattavaksi sakan ja pesueden poistamiseksi elektrolyysitilasta (5).

11. Jonkin patenttivaatimuksen 8-10 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että sisäelektrodiputki (1) on ruostumatonta terästä ja rautaa tai alumiinia oleva ulkoelektrodiputki (2) on ympäröity eristävällä vaippaputkella (3).
- 5 12. Jonkin patenttivaatimuksen 8-11 mukainen laite, **tunnettu** siitä, että elektrodiputket (1, 2) on lukittu samankeskeisesti toisiinsa aukikierrettävillä päätytulpilla (10, 15), jotka ympäröivät sisäelektrodiputken vastakkaisia päitä (1) ja joiden sisään ulkoelektrodiputken (2) päät jäävät.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsning av föroreningar från avfallsvatten med elektroflotation, i vilket förfarande avfallsvattnet, som skall renas, leds genom en med metallektroder (1, 2) försedd elektrolyscell (28), och elektrolysen utförs mellan två till sin elektronegativitet avvikande elektroder (1, 2) så, att vid den elektronegativare elektroden (1), som i reningsprocessen förblir oförbrukad, alstras ur vatten vätgas och hydroxyl-joner, och vid den mindre elektronegativa elektroden (2), som i reningsprocessen är den aktiva elektroden, som förbrukas, alstras metalljoner till lösningen, som skall renas,

kännetecknat därav, att förfarandet omfattar därtill följande steg:

- cellströmmen hålls med automatreglering vid resonansläget och därmed alstras i cellen ett noggrant styrt elektriskt fält,
- i cellen skapas i det noggrant styrda elektriska fältet en önskad oxidationsreduktionsreaktion för att avlägsna en eller flera föroreningar från vattnet, som skall renas,
- från cellen leds en massaström som en kontinuerlig sluten strömning till ett separat separationstorn (30) för flock och renat vatten,
- som elektroder används innanför varandra anordnade rör, av vilka det inre elektrodröret utgörs av nämnda elektronegativare elektrod (1) försedd med hål (4), och
- sköljvatten leds periodiskt via det inre elektrodröret med tryck som via hålen (4) utsprutande tvättstrålar genom reaktionsutrymmet mellan elektrodrören mot det yttre elektrodrörets innersida.

2. Förfarandet enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att

- a) i elektrolysen, i vilken som den förbrukande elektroden används en järnelektrod, oxideras järn och NH_4^+ -kväve och/eller nitratkväve (NO_3) reduceras enligt följande



och/eller



- 5 varvid denitrifikation erhålls, då kväve avlägsnas från avfallsvattnet som kvävgas; och
 - b) den vid elektrolysen bildade utfällningen får stiga upp med vätgasen som flock på ytan av det rena vattnet i ett flockseparationstorn.
- 10 3. Användningen av förfarandet enligt patentkravet 1 för rening av en avfallsplats sippervatten eller annat salthaltigt avfallsvatten såsom förorenat havsvatten.
- 15 4. Användningstillämpningsförfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** därav, att sippervattnet, som skall renas, eller annat salthaltigt avfallsvatten leds i ett första steg genom en första elektrolyscell och i ett andra steg leds det i första steget delvis renade vattnet genom en andra elektrolyscell.
- 20 5. Förfarandet enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** därav, att den mindre elektronegativa elektroden utgörs av järn eller aluminium.
- 25 6. Anordning för avlägsning av föroreningar ur avfallsvatten med elektroflotation, vilken anordning uppvisar ett elektrolyscellsystem, vars varje cell uppvisar en eller flera metallektroder (2) kopplade till en strömkällas positiva pol och en eller flera metallektroder (1) kopplade till en strömkällas negativa pol, och ett elektrolysutrymme (5) mellan elektroderna, vilken till strömkällans negativa pol kopplade elektrod (1) är åtminstone till sitt ytskikt av ett mera elektronegativt ämne än den till den positiva polen kopplade elektroden (2), varvid den elektronegravare elektroden (1) är i reningsprocessen oförbrukbar och endast överför mottagna elektronerna till lösningen, som skall renas, och den mindre elektronegativa elektroden är i reningsprocessen den aktiva elektroden, som förbrukas, som till lösningen, som skall renas, överför

metalljoner, vilka elektrodens (1, 2) elektronegativdifferens är sådan, att den önskade oxidationsreduktionsreaktionen sker, **kännetecknad** därav, att anordningen därtill uppvisar:

- 5 - cellströmmen reglerande automatik, som håller cellen i resonansenergiläge, varvid den önskade oxidationsreduktionsreaktionen fås att sker i ett noggrant reglerat elektriskt fält,
- ett separationstorn (30) för flock och renat vatten,
- en pump (27) för pumpning av massaströmmen genom cellen (28) som en kontinuerlig sluten strömning till separationstornet (30),
- 10 - innanför varandra anordnade rör som elektroder (1, 2), av vilka det inre elektrodröret utgörs av den nämnda elektronegativare elektroden, som uppvisar hål (4), och
- sköljorgan (16-20) för att leda sköljvatten periodiskt via det inre elektrodröret med tryck för att åstadkomma via hålen (4) utsprutande tvättstrålar
- 15 genom reaktionsutrymmet mellan elektrodrören mot det yttre elektrodrörs innersida.

7. Anordning enligt patentkravet 6, **kännetecknad** därav, att den mindre elektronegativa elektroden är av järn eller aluminium.

20

8. Anordning enligt patentkravet 7, **kännetecknad** därav, att elektroderna (1, 2) är koaxialrör, varvid järn- eller aluminiumröret (2) är det yttre och lätt utbytbar.

- 25 9. Anordning enligt patentkravet 8, **kännetecknad** därav, att det yttre elektrodröret (2) slutar före avfallsvattnets inloppsställe (6), varvid det inre röret (1) fortsätter förbi avfallsvattnets inloppsställe (6) via en ventil (18) till en tvättvattenspump (19).

- 30 10. Anordning enligt patentkravet 9, **kännetecknad** därav, att ventilen (18) öppning och tvättvattenspumpens (19) start är styrda att ske periodiskt, samtidigt som den till elektrolysutrymmets (5) nedre ända anslutna avlopps-

rörs (16) ventil (17) är anordnad att öppnas för att avlägsna fällning och tvättvatten från elektrolysutrymmet (5).

- 5 11. Anordning enligt något av patentkraven 8-10, **kännetecknad** därav, att det inre elektrodröret (1) är av rostfritt stål och det yttre elektrodröret (2) av järn eller aluminium är omslutet med ett isolerande mantelrör (3).

- 10 12. Anordning enligt något av patentkraven 8-11, **kännetecknad** därav, att elektrodrören (1, 2) är låsta koaxiellt till varandra med uppskrubbara ändproppar (10, 15), som omsluter det inre elektrodrörets motsatta ändar (1) och innanför vilka det yttre elektrodrörets (2) ändar stannar.

115904

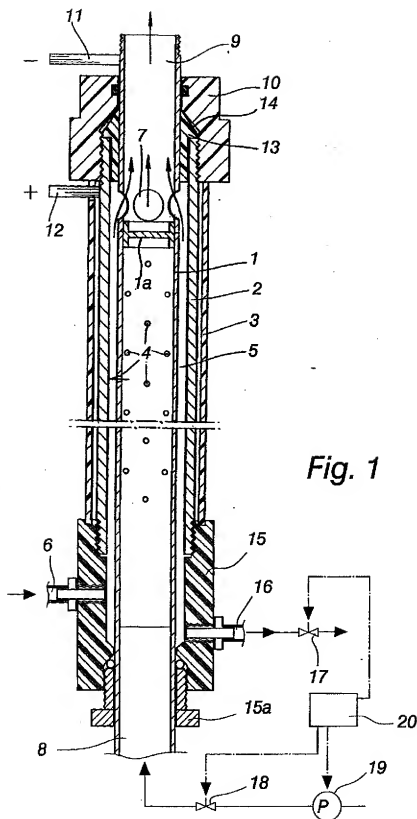
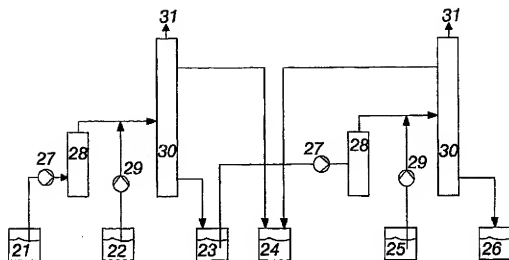


Fig. 1

*Fig. 2*